

Q52648

**Citation of document
List of Cited Literature**

6. Japanese Unexamined Patent Application Publication S62-115071 JP 62-115071 A

(1) When amending the Specification, places where there are changes in the text due to the amendment are to be underlined (Patent Law Execution Regulations Form 13, Note 6).

(2) Amendments must be items that are described in the initial Specification and Drawings at the time of the application, or must clearly be within the range of the description in the Specification and Drawings at the time of the initial application. When making an amendment, it should be asserted while clearly indicating the locations in the initial application Specification, etc. that serve as the foundation for the reasons why each of the amendments is lawful in a Written Opinion. (For the format of the Written Opinion, see the description format for the correction request form for when there has been an invalidation decision.)

Any inquiries or requests for interviews pertaining to the details of this Notification of Reasons for Rejection should be made to the following.

Patent Examination Department No. 3, Organic Chemistry: Yasuyuki YAMADA

拒絶理由通知書

Office Action

Patent Application No.: Japanese Patent Application No. Hei 8-147417
特許出願の番号 平成 8年 特許願 第147417号
Date Mailed: September 17, 2004
起案日 平成16年 9月17日
特許庁審査官 山田 泰之 8720 4V00
特許出願人代理人 小栗 昌平 (外 8名) 様
適用条文 第29条第1項、第29条第2項

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

理 由

1. この出願の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記の刊行物に記載された発明であるから、特許法第29条第1項第3号に該当し、特許を受けることができない。

2. この出願の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記の刊行物に記載された発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

・理由1及び2について

引用例6の特に製造例5には、ナイロン粒子表面に2種の酸化鉄層を設けることが記載されており、これらの層は屈折率が互いに異なるものと解される。

この拒絶理由通知書中で指摘した請求項以外の請求項に係る発明については、現時点では、拒絶の理由を発見しない。拒絶の理由が新たに発見された場合には拒絶の理由が通知される。

Citation of document

引 用 文 献 等 一 覧

6. 特開昭62-115071号公報 JP 62-115071 A

(1) 明細書を補正した場合は、補正により記載を変更した個所に下線を引くこと(特許法施行規則様式第13備考6)。

(2) 補正は、この出願の出願当初の明細書又は図面に記載した事項のほか、出

願当初の明細書又は図面に記載した事項から自明な事項の範囲内で行わなければならない。補正の際には、意見書で、各補正事項について補正が適法なものである理由を、根拠となる出願当初の明細書等の記載箇所を明確に示したうえで主張されたい。(意見書の記載形式は、無効審判における訂正請求書の記載形式を参考にされたい。)

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接のご希望がございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第三部有機化学 山田 泰之

TEL. 03 (3581) 1101 内線3483

FAX. 03 (3501) 0698

先行技術文献調査結果の記録

- ・調査した分野 I P C第7版 C09C3/06, 3/10,
C08K9/02, 9/04, C09D11/00,
D21H19/38, 17/67, 1/22, 3/78
DB名

・先行技術文献

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-115071

(43)Date of publication of application : 26.05.1987

(51)Int.Cl.

C09C 1/24
// A61K 7/021
C09C 3/06

(21)Application number : 60-255615

(71)Applicant : POLA CHEM IND INC

(22)Date of filing : 14.11.1985

(72)Inventor : KANEDA YASUO
SEKI TOICHI
HORINO MASAOKI
INAOKA YASUNORI

(54) PRODUCTION OF BLACK PIGMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a black pigment which is excellent in applicability such as covering power and spread and causes neither agglomeration when incorporated in a cosmetic preparation nor color separation when applied onto the skin, by forming a thin interlayer comprised of a metal oxide or its hydrate on the surface of an inorg. and/or organic powdery material and then depositing triiron tetroxide on the interlayer.

CONSTITUTION: A thin interlayer comprised of a metal oxide or its hydrate is first formed on the surface of an inorg. and/or org. powdery material. An aq. soln. contg. a ferrous (II) salt and an oxidizing agent is added in portions in the presence of a base to an aq. suspension contg. the inorg. and/or powdery material coated with the interlayer. Thus, triiron tetroxide is deposited on the surface of the inorg. and/or org. powdery material coated with the interlayer, thereby coating it with the triiron tetroxide. The percentage coating of the interlayer is about 0.01W20wt% based on the weight of the powdery material. Examples of the metal oxide or its hydrate employed as the interlayer include iron oxide, aluminum oxide, nickel oxide, chromium oxide and their hydrates.

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-115071

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)5月26日
 C 09 C 1/24 P A M 7102-4J
 // A 61 K 7/021 7306-4C
 C 09 C 3/06 P B T 7102-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 黒色系顔料の製造法

⑯ 特 願 昭60-255615

⑰ 出 願 昭60(1985)11月14日

⑱ 発 明 者 金 田 泰 雄 静岡市弥生町648番地 ポーラ化成工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 関 東 一 静岡市弥生町648番地 ポーラ化成工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 堀 野 政 章 静岡市弥生町648番地 ポーラ化成工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 稲 岡 靖 規 横浜市神奈川区高島台27番地1 ポーラ化成工業株式会社
 横浜研究所内
 ⑲ 出 願 人 ポーラ化成工業株式会 静岡市弥生町648番地
 社

明 細 書

1. 発明の名称

黒色系顔料の製造法

2. 特許請求の範囲

1) 無機及び／または有機粉体と四三酸化鉄(Fe_3O_4)とを基礎とする鉄含有黒色系顔料を製造するに当り、まず無機及び／または有機粉体表面上に金属酸化物またはその水和物よりなる薄い中間層を形成せしめ、しかる後、中間層で被覆された無機及び／または有機粉体の水性懸濁液に、塩基の存在下、鉄(II)塩及び酸化剤を含有する水溶液を徐々に加え、中間層で被覆された無機及び／または有機粉体表面上に四三酸化鉄の沈着を生ぜしめ被覆することを特徴とする黒色系顔料の製造法。

2) 金属酸化物またはその水和物よりなる薄い中間層が、無機及び／または有機粉体の水性懸濁液中に金属塩と場合により塩基の水溶液を加え、必至に応じて空気を吹込むことにより、無機及び／または有機粉体表面上に沈着させて得られた金属水酸化物の均一な層であるか、または、これを

更に乾燥及び／または灼熱して得られる金属酸化物の均一な層である特許請求の範囲第1)項記載の黒色系顔料の製造法。

3) 中間層の被覆率が、無機及び／または有機粉体の重量に対して0.01～20重量％である特許請求の範囲第1)項記載の黒色系顔料の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、改善された黒色系顔料の製造法に関するもので、着色剤としての四三酸化鉄と基材となる無機及び／または有機粉体とが強く固着し、伸び、屈がり等の使用感や色調効果等の外観に優れ、また安全性や安定性が良好で、且つ混合時の凝集や肌への塗布時の色分れを生じない黒色系顔料を提供せんとするものである。

従来、黒色顔料としては幾つかのものが知られており、その代表的なものとしては鉄黒(四三酸化鉄)とカーボンブラックが挙げられる。鉄黒及びカーボンブラックは、黒色としての色調効果も高く、各分野において汎用されている原料であるが、例えば化粧料にこれらの顔料を用いた場合に

は、一般にこれらの顔料と同時に配合される他の粉体例えばタルク等との比重の違いや粉体表面の親水性・親油性の違いから分散性が悪く、最悪の場合には凝集を引起してしまふなどの欠点があった。また、同様にこれらの顔料を配合した化粧料は、伸び、拡がりが悪化し、使用感がざらつくなどの弊害を引起しがちであり、更に肌へ塗布した際にはこれらの顔料と他の粉体とが分離、すなわち色分れ現象を起すなどの欠点もあった。

一方、カーボンブラック中には、ベンツピレン等の発ガン物質の存在が指摘され、安全性上からも好ましいものとは言い難かった。

これに対して、黒色顔料を複合化し、上述の分散性、伸び、拡がり、色分れなどを改善する試みもこれまでになされている。

例えば、特公昭39-13216号には、半透明雲母状フレークの表面にカーボンの半透明層を存在させて黒色顔料化する方法が、また特公昭45-10629号には塩基性炭酸鉛等の真珠顔料の表面に薄い硫化鉛(PbS)の層を沈着させて黒色顔

性、安定性に優れる四三酸化鉄を用いている点では、これら先願技術の中では最も有用性は高い。しかし、この方法では、雲母または二酸化チタン被覆雲母の水分散液中に酸化剤を含有させておき、これに塩基と鉄(II)塩の水溶液を添加して四三酸化鉄を沈着させるものであるため、鉄(II)塩→水酸化鉄→四三酸化鉄に至る反応プロセスが、分散液中に存在する過剰な酸化剤の存在のため余りにも急激に進行して四三酸化鉄の生成と沈着の速度に差異を生じること、及び四三酸化鉄粒子が、他の酸化鉄例えば酸化第二鉄(Fe_2O_3)粒子などと比較して大きな粒子径を有するものであるため、均一且つ強固な被覆を得ることが困難であること等の問題点を有し、結果として黒色化度の低い段階(被覆率小)では相応の効果を有する顔料となるが、黒色化度を高める(被覆率大)に従って、四三酸化鉄被覆顔料と遊離の四三酸化鉄が共存するようになり、単に四三酸化鉄と基材粉体を混合した場合と同様に色分れを起すものであった。

また、この方法では四三酸化鉄の粒子径が大き

く、更に特開昭49-12802号には雲母もしくは二酸化チタン被覆雲母の表面に四三酸化鉄を沈着させて黒色顔料化する方法が、それぞれ開示されている。

しかしながら、上記これらの方法は未だ未解決の部分を残し、十分な満足を与えるものとは言い難かった。すなわち、特公昭39-13216号では、先ず前述の如くカーボンには安全性上の問題が残されていること、次にこの方法では黒色系顔料としてカーボン濃度1.5~3.5%で最大となるため、濃度範囲が狭く、黒色化度言い換えると色調効果が不十分であった。また、特公昭45-10629号についても、硫化鉛は毒性を有し化粧料には適用できないこと、鉛イオン(Pb^{2+})には濃度制限が存在し、十分な硫化鉛の層を沈着させることができず黒色化度も不十分であること、また硫化鉛は酸化に対する安定性が悪く、生成する酸化鉛や硫酸鉛は顔料の光沢を著しく低下させてしまふなどの欠点があった。

更に、特開昭49-128027号では、安全

なこと、ならびに基材粉体に対する固着力が弱いことなどから、表面特性の異なる基材粉体例えば樹脂粉体等には応用し難い欠点もあった。

そこで、本発明者らは、これら従来の黒色系顔料及びその製造法が抱える問題点を解決せんと、まず二酸化チタン被覆雲母に着目し、その黒色顔料化について鋭意研究したところ、二酸化チタン被覆雲母の粒子表面に先ず水酸化鉄の状態から沈着を起とさせて四三酸化鉄と基材粉体粒子との結合力を高めた後、次いで四三酸化鉄の状態に沈着させ、最後に酸化剤の働きで水酸化鉄を四三酸化鉄に変換させるという反応プロセスを経ると、二酸化チタン被覆雲母の粒子表面に四三酸化鉄を有効且つ強固に被覆した黒色系真珠光沢顔料が得られることを見出し、これを既に特許出願(特願昭59-139415号)した。

ところが、この方法においても、水酸化鉄の状態での沈着及びこれに続く四三酸化鉄の沈着ならびに水酸化鉄の四三酸化鉄への変換という反応プロセスを厳格に維持するためには、反応条件の設

定(例えば落下速度)等において高度な技術を要すること、また黒色顔料化に適用し得る基材粉体が限定されてしまうことなどの、未だ不十分な点が残されていた。

このため、本発明者らは、更に優れた黒色顔料化の方法を開発せんと、種々実験研究を繰り返した結果、基材粉体の表面に先ず金属酸化物やその水和物を少量被覆した後、本発明者らの既出願の方法に従って四三酸化鉄を沈着させると、金属酸化物やその水和物層が、反応初期段階の水酸化鉄の沈着において良好な導き役(吸着効果)を果し、容易に四三酸化鉄の沈着を可能ならしめること、また相異なる表面特性を有する各種基材粉体の表面特性を均質化せしめ、黒色顔料化し得る基材粉体の種類が格段に拡大することなどを見出し、本発明の完成に至った。

すなわち、本発明は、無機及び/または有機粉体と四三酸化鉄(Fe_3O_4)とを基礎とする鉄含有黒色系顔料を製造するに当り、まず無機及び/または有機粉体表面上に金属酸化物またはその水和物

の場合には使用感が良好で色分けのない黒色系パール顔料が得られる。

本発明の方法では、第一段階として少量の金属酸化物またはその水和物で無機及び/または有機粉体(以下、基材粉体という)を被覆し中間層を形成させることが重要である。この中間層は、基材粉体への四三酸化鉄の均一、且つ強固な沈着に対しての導き役(吸着効果)ならびに結合剤(バインダー効果)としての働きを有すると同時に、相異なる基材粉体の表面特性を均質化する働きを有している。従って、中間層の被覆率もまた重要となる。多すぎても、また少なすぎても良好な結果は得られなくなる。本発明の方法では、中間層の被覆率が基材粉体の重量に対して通常は0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%の範囲が採用される。すなわち0.01重量%より少ない時には、この中間層の導き役及び結合剤としての働きが弱くなり、四三酸化鉄の粒子径が大きく不均一となり、基材粉体への固着力が低下する。反対に、20重量%を超える時には、特に樹脂粉

よりなる薄い中間層を形成せしめ、しかる後、中間層で被覆された無機及び/または有機粉体の水性懸濁液に、塩基の存在下、鉄(II)塩及び酸化剤を含有する水溶液を徐々に加え、中間層で被覆された無機及び/または有機粉体表面上に四三酸化鉄の沈着を生ぜしめ被覆することを特徴とする黒色系顔料の製造法に関するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に適用される無機及び/または有機粉体については、目的とする使用機能や外観及び感触などに適するものであれば良く、特に限定されるものではない。例えば、無機粉体としては、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、無水ケイ酸、オキソ塩化ビスマズ、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウムなどが挙げられ、一方、有機粉体としては、ポリエチレン粉末、ナイロンパウダー、シルクパウダー、セルロースパウダー、アクリル酸系樹脂、メタクリル酸系樹脂などが挙げられる。無論、魚鱗屑やチタンマイカ等のパール粉体に適用することも可能であり、と

体などにおいて緻密な金属酸化物などで被覆した際に樹脂粉体の有する固有の特性が滅殺される恐れがあるため、避けた方がよい。

ここで、中間層として使用される金属酸化物またはその水和物としては、例えば酸化鉄、酸化コバルト、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化クロムなどや、またはこれらの水和物などが挙げられる。

また、基材粉体表面上に上記金属酸化物またはその水和物の中間層を形成させる方法としては、以下の如くである。すなわち、まず基材粉体を水中に分散(必要に応じて少量の界面活性剤を使用)し、この分散液に各種金属塩例えば塩化鉄、硫酸鉄、塩化コバルト、硫酸コバルト、塩化アルミニウム、アルミン酸ソーダ、塩化クロム、硫酸クロム、硫酸ニッケル等を出発物質として加え、塩基及び必要に応じて酸化剤を用いて金属塩を加水分解させ、基材粉体表面上に金属水酸化物を沈着させる。さらに、必要に応じて水洗、口過、乾燥または灼熱を行なうことによって基材粉体上の金属

水酸化物層を金属酸化物層に交換させる。

新様にして得られた金属酸化物またはその水和物の中間層で被覆された基材粉体は、第二段階、すなわち四三酸化鉄の被覆工程に連続移行して使用しても良いし、または、一旦第一段階の反応を終了した後、中和、水洗、口過し、乾燥して保存をしておき、これを第二段階の処理に供しても良い。

次に第二段階は、第一段階終了後、分散液を加温し一定温度とする。この温度範囲は反応速度の点から50～100℃の範囲が良い。この加温中に、窒素ガスを吹き込み分散液中や反応釜中の空気を追い出しておくことが、好ましくない酸化第二鉄の分散液中における生成を妨げることとなる。

次に、塩基例えば水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液を、分散液に添加して、系のpH値を7～14好ましくは8～12の範囲に調整する。

そして、pHの調整後は、場合により塩基と同時に、塩化第一鉄、硫酸第一鉄、リン酸第一鉄など

しては、被覆量が10～80重量%の範囲のものである。

以下、具体的に製造例をもって、本発明の方法を更に詳細に示す。

製造例1. タルク / Fe_2O_3 / Fe_3O_4 黒色顔料

タルク60gを純水1200ml中に分散させた。この分散液に10%水酸化ナトリウム溶液39ml及び10%硫酸第一鉄溶液67mlを加え攪拌した。その後、空気を吹き込み、そのまま2時間攪拌を続けた。反応終了後、口過、水洗し、450℃、2時間の条件で焼成し、酸化鉄(Ⅳ)被覆タルクを得た。

次に、酸化鉄(Ⅳ)被覆タルク60gを再度水に分散させ、窒素ガスを吹き込み空気を追い出した後、攪拌しながら80℃に加熱し、10%水酸化ナトリウム溶液を滴下してpHを9に調整した。続いて、窒素ガスの注入をやめ、10%水酸化ナトリウム溶液の滴下を続けながら、硝酸ナトリウム8g、塩化第一鉄33g、硫酸第一鉄2.5mlを純水360mlに溶解した溶液を徐々に滴下した。この間、pHは8～10の範囲に維持されるように、10%水

の鉄(Ⅱ)塩と、硝酸塩例えば硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等や塩素酸塩例えば塩素酸カリウム、塩素酸ナトリウム、塩素酸アンモニウム等などの酸化剤とを溶解させた水溶液を、分散液に徐々に滴下する。この反応は、反応速度を固定し、四三酸化鉄粒子を均一かつ小さく生成させるためには、pH値を7～~~14~~¹⁴の範囲で一定に保ち、反応温度も50～100℃の範囲に一定させて攪拌を続けることが大切である。

反応終了後、生成した黒色系顔料を水洗、口過し、130℃以下で乾燥し、目的物を得る。

ここで、四三酸化鉄の量は、添加する鉄(Ⅱ)塩と酸化剤の量を変えることによって任意にコントロールできる。これは、目的とする使用感、明度に応じて調整すれば良い。すなわち、元の基材粉体のみの時は、その基材粉体固有の色調と使用感を有しているが、四三酸化鉄の被覆量の増加に伴ない基材粉体の使用感が四三酸化鉄の使用感にやや影響を受けるようになり、また明度も減少してくる。通常、化粧料への使用において好適なもの

酸化ナトリウム溶液の滴下量を調整する。また、反応中は温度を80℃に保ち、攪拌速度を一定とする。反応終了後、口過、水洗を行ない、60℃で乾燥させた。この顔料の組成は、タルク70.5%、 Fe_2O_3 4.5%、 Fe_3O_4 25.0%であった。

製造例2. 二酸化チタン被覆雲母 / $\text{FeO}(\text{OH})$ / Fe_3O_4

二酸化チタン被覆雲母(粒径10～25 μ 、二酸化チタン被覆率40%)75gを純水1000ml中に分散させた。この分散液に10%炭酸ナトリウム溶液58ml及び10%硫酸第一鉄溶液145mlを加え攪拌した。その後、空気を吹き込み、そのまま2時間攪拌を続けた。

次に、窒素ガスを吹き込み空気を追い出した後、攪拌しながら80℃に加熱し、20%アンモニア水を滴下してpHを10に調整する。続いて、窒素ガスの注入をやめ、20%アンモニア水の滴下を続けながら、硝酸カリウム131g、硫酸第一鉄540g、濃硫酸6mlを純水1000mlに溶解させた溶液を徐々に滴下した。この間、pHは9

～11の範囲に維持されるように、20%アンモニア水の滴下量を調整する。また、反応中は温度を80℃に保ち、攪拌速度を一定とする。反応終了後、口過、水洗を行ない60℃で乾燥させた。この顔料の組成は、 TiO_2 13.1%、雲母19.6%、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 2.0%、 Fe_2O_3 65.3%であった。

製造例3. 炭酸カルシウム/ Al_2O_3 / Fe_2O_3

炭酸カルシウム60gを純水1000ml中に分散させた。この分散液に10%アルミン酸ソーダ溶液72gを室温で攪拌しながら徐々に滴下し、更に硫酸を用いてpHを10とし、そのまま攪拌を1時間続けた。反応終了後、口過、水洗後、60℃で乾燥後、350℃で2時間焼成し、アルミナ被覆炭酸カルシウムを得た。

次に、アルミナ被覆炭酸カルシウム60gを、再度純水1000ml中に分散させ、窒素ガスを吹込み、攪拌しながら80℃に加熱し、10%水酸化ナトリウム溶液を滴下してpHを9に調整した。続いて、窒素ガスの注入をやめ、10%水酸化ナトリウム溶液の滴下を続けながら、硝酸アンモニ

に調整した。続いて窒素ガスの注入をやめ、10%水酸化カリウム溶液の滴下を続けながら硝酸カリウム73.2g、硫酸第一鉄50.4g、濃硫酸3mlを純水1200ml中に溶解した溶液を徐々に滴下した。この間、pHは10～12の範囲に維持するように、10%水酸化カリウム溶液を滴下する。また、反応中は温度を70℃に保ち、攪拌速度を一定とする。反応終了後、口過、水洗し、60℃で乾燥する。この顔料の組成は、オキシ塩化ビスマス28.5%、 CoO 1.5%、 Fe_2O_3 70.0%であった。

製造例5. ナイロン/ $\text{FeO}(\text{OH})$ / Fe_2O_3

ナイロンパウダー60gを純水1200ml中に分散させた。この分散液にモノラウリン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン0.6gと10%水酸化ナトリウム溶液47ml及び10%塩化第一鉄溶液74mlを加え攪拌した。その後、空気を吹き込み、そのまま2時間攪拌を続けた。次いで窒素ガスを吹き込み空気を追い出した後、攪拌しながら80℃に加熱し、20%アンモニア水を滴下

47g、リン酸第一鉄31g、濃硫酸3mlを純水360ml中に溶解した溶液を徐々に滴下した。この間、pHは8～10の範囲に維持するように、10%水酸化ナトリウム溶液を滴下する。また、反応中は温度を80℃に保ち、攪拌速度を一定とする。反応終了後、口過、水洗し、60℃で乾燥する。この顔料組成は、 CaCO_3 72.0%、 Al_2O_3 3.0%、 Fe_2O_3 25.0%であった。

製造例4. オキシ塩化ビスマス/ CoO / Fe_2O_3

オキシ塩化ビスマス60gを純水1000ml中に分散させた。この分散液に10%水酸化ナトリウム溶液34ml及び10%塩化コバルト溶液55mlを加え、そのまま1時間攪拌を続けた。反応終了後、口過、乾燥した後、窒素ガス雰囲気中で350℃で2時間焼成し、酸化コバルト被覆オキシ塩化ビスマスを得た。

次に、酸化コバルト被覆オキシ塩化ビスマス60gを、再度純水1000ml中に分散させ、窒素ガスを吹き込み、攪拌しながら70℃に加熱し、10%水酸化カリウム溶液を滴下して、pHを11

としてpHを9に調整する。続いて、窒素ガスの注入をやめ、20%アンモニア水の滴下を続けながら、硝酸ナトリウム16.6g、塩化第一鉄75g、濃硫酸2mlを純水360ml中に溶解した溶液を徐々に滴下した。この間、pHは8～10の範囲に維持されるように、20%アンモニア水の滴下量を調整する。また、反応中は温度を80℃に保ち、攪拌速度を一定とする。反応終了後、口過、水洗を行ない、60℃で乾燥させた。この顔料の組成は、ナイロン55.2%、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 4.8%、 Fe_2O_3 40.0%であった。

次に、本発明の方法で作製した黒色系顔料の評価を行なった。評価方法は、各試料を指にとり、胸に塗布して、その指で試料を払げるように強くこすった時の状態を観察した。その結果、本発明の方法で製造した黒色系顔料(製造例1～5)は、色分け現象がなく、塗布色は均一であり、且つ、単に基材粉体と四三酸化鉄を本発明品と同等の比率で混合したものと比較すると、本発明品の方が、伸び、拭がりの使用感が格段に優れたものとなっ

ていた。

更に、本発明の方法によって得られた黒色系顔料を配合した化粧料を評価したところ、色分れを起さず、塗布色が均一で、くすみもせず良好なものであった。

次に、本発明の方法により得られる黒色系顔料の使用例を示す。例中、配合割合はそれぞれ重量%を示す。

使用例 1. アイカラー

| | |
|-------------------|-----|
| (A) 黒色系顔料 (製造例 4) | 5 0 |
| ナイロンパウダー | 1 3 |
| (B) 紺 青 | 2 |
| セリサイト | 2 0 |
| (C) スクワラン | 1 0 |
| シリコーン油 | 5 |

(方 法)

(B)を混合、粉碎した後、(A)を混合し、これを(C)でコーティングする。その後、圧縮成型して製品とする。

使用例 4. アイカラー

| | |
|---------------|-----|
| 黒色系顔料 (製造例 2) | 5 0 |
| 石 コ ウ | 5 0 |

(方 法)

黒色真珠光沢顔料 1 5 部、石コウ 1 5 部に水を加えて 1 0 0 部とし、これをディスパーで分散し、成型金型に流込み、乾燥固化して製品とする。

使用例 5. ファンデーション

| | |
|---------------|------|
| (A) タ ル ク | 2 5 |
| セリサイト | 2 5 |
| ナイロンパウダー | 3 |
| チタンマイカ | 3 |
| 酸化チタン | 8 |
| 酸 化 鉄 | 0. 5 |
| 黒色系顔料 (製造例 3) | 1 |
| 防 腐 剤 | 0. 2 |
| (B) シリコーン油 | 4 |
| オレイン酸オクチルドデシル | 1 0 |
| 香 料 | 0. 3 |
| (C) パ ー ル 剤 | 2 0 |

使用例 2. アイカラー

| | |
|-------------------|-----|
| (A) 黒色系顔料 (製造例 5) | 2 5 |
| チタンマイカ | 2 5 |
| 球状ポリエチレンパウダー | 5 |
| (B) ベンガラ | 2 |
| タルク | 2 8 |
| (C) スクワラン | 1 0 |
| シリコーン油 | 5 |

(方 法)

使用例 1.と同様にして行なった。

使用例 3. チークカラー

| | |
|-------------------|-----|
| (A) 黒色系顔料 (製造例 1) | 1 5 |
| チタンマイカ | 1 0 |
| シリカビーズ | 6 |
| (B) タルク | 5 0 |
| ベンガラ | 9 |
| (C) スクワラン | 6 |
| シリコーン油 | 4 |

(方 法)

使用例 1.と同様にして行なった。

(方 法)

(A)を混合、粉碎した後、(C)を混合し、これを(B)でコーティングする。その後、圧縮成型して製品とする。

特許出願人 ポーラ化成工業株式会社

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成5年(1993)10月5日

【公開番号】特開昭62-115071

【公開日】昭和62年(1987)5月26日

【年通号数】公開特許公報62-1151

【出願番号】特願昭60-255615

【国際特許分類第5版】

C09C 1/24 PAM 6904-4J

// A61K 7/021 8615-4C

C09C 3/06 PBT 6904-4J

手続補正書

平成4年11月11日

特許庁長官 麻生 浩 殿

1 事件の表示

昭和60年特許第255615号
(昭和60年11月14日出願)

2 発明の名称

黒色系顔料の製造法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
名 称 ポーラ化成工業株式会社

4 代理人

住 所 〒105 東京都港区西新橋1丁目12番8号
西新橋中ビル5階
電話(03)3508-0285

氏 名 (8081) 弁理士 加藤 暢 道

5 補正により増加する発明の数 なし

6 補正の対象

明細書の特許請求の範囲
及び発明の詳細な説明の各欄

7 補正の内容

別紙の通り

(同時提出：出願審査請求書及び代理人受任書)

7 補正の内容

I. 明細書の特許請求の範囲を別紙の通りに補正する。

II. 明細書の発明の詳細な説明の欄を次の通りに補正する。

(1) 明細書第6頁20行目～第7頁1行目の「反応条件の・・・等において」を次文に訂正する。「反応条件の設定において、例えば四三酸化鉄の粒子径を小さいものにするために滴下速度を一定かつゆっくりと保たなければならない、狭いpH領域(pH7～12)を厳密に守らなければならない等の」

(2) 同第9頁2行目の「得られる。」の後に次文を挿入する。

「このように従来では黒色系顔料化することが困難であった、前記ポリエチレン粉末、ナイロンパウダー、シルクパウダー、セルロースパウダー等の有機粉体についても本発明により黒色系顔料化することが可能になった。」

(3) 同第13頁2行目と3行目の間に次文を挿

入する。

「上述の如く、本発明は金属酸化物またはその水和物よりなる薄い中間層を形成させることにより、基材粉体表面上における四三酸化鉄の固着点が増加し、粒子系の小さい四三酸化鉄が容易に沈着するようになったものであり、生成反応条件も、例えばpH領域の制御等が、若干緩和されたものである。このような本発明の方法により、黑色化剤である四三酸化鉄と基材粉体とが強く固着し、伸び、拡がり等の使用感や色調効果等の外観に優れ、また安全性や安定性が良好で、且つ混合時の凝集や肌への塗布時の色分けを生じない優れた黑色系顔料が得られる。」

(4) 同第14頁12行目、及び14行目の「吸込み」を「吹き込み」に訂正する。

以 上

特許請求の範囲

1) 無機及び／または有機粉体と四三酸化鉄(Fe_2O_3)を主成分とする鉄含有黑色系顔料の製造法であつて、まず無機及び／または有機粉体表面上に金属酸化物またはその水和物よりなる薄い中間層を形成せしめ、しかる後、中間層で被覆された無機及び／または有機粉体の水性懸濁液に、塩基の存在下、鉄(II)塩及び酸化物を含有する水溶液を徐々に加え、中間層で被覆された無機及び／または有機粉体表面上に四三酸化鉄の沈着を生ぜしめ被覆することを特徴とする黑色系顔料の製造法。

2) 金属酸化物またはその水和物よりなる薄い中間層が、無機及び／または有機粉体の水性懸濁液中に金属塩を加え、無機及び／または有機粉体表面上に沈着させて得られた金属水酸化物の均一な層である、または、これを更に乾燥及び／または灼熱して得られる金属酸化物の均一な層である特許請求の範囲第1項記載の黑色系顔料の製造法。

3) 金属酸化物またはその水和物よりなる薄い

中間層が、無機及び／または有機粉体の水性懸濁液中に金属塩と塩基の水溶液を加え、無機及び／または有機粉体表面上に沈着させて得られた金属水酸化物の均一な層である、または、これを更に乾燥及び／または灼熱して得られる金属酸化物の均一な層である特許請求の範囲第1項記載の黑色系顔料の製造法。

4) 金属酸化物またはその水和物よりなる薄い中間層が、金属水酸化物を無機及び／または有機粉体表面上に沈着させる際に空気を吹き込んで金属塩を酸化させることにより得られた金属水酸化物の均一な層である、または、これを更に乾燥及び／または灼熱して得られる金属酸化物の均一な層であることを特徴とする特許請求の範囲第2項または第3項記載の黑色系顔料の製造法。

5) 中間層の被覆率が、無機及び／または有機粉体の重量に対して0.01～20重量%である特許請求の範囲第1項記載の黑色系顔料の製造法。